Heat Aging Test Research of XLPE Cable Insulation Based on NMR

Zhiling Wang¹, Qipeng Yang², Zhao Liu¹, Hao Yang², Lang Hu¹

¹Jiangjin Power Supply Branch, State Grid Chongqing Electric Power Company, Chongqing ²State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, School of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing Email: yangqp2011@163.com

Received: Oct. 8th, 2016; accepted: Oct. 24th, 2016; published: Oct. 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC ① Open Access

Abstract

XLPE cables are widely used in the power system; the aging behavior of XLPE cable insulation becomes the bottleneck of long-term safe operation of the power system. The urgent need is to study the law and mechanism of aging. Although the XLPE has good heat resistance and electrical properties, in actual long-term operations, cables are always under high temperature, physical and electrical properties of the insulating material are slowly changed. This article did the heat aging test of XLPE insulation material according to IEC 60287 Standard. With the help of nuclear magnetic resonance analyzer, the resonance peak integration area and longitudinal relaxation time are selected as the feature quantities to characterize the degree of aging of the insulation. The molecular structure of the insulation material is analyzed to obtain a more intuitive aging results while taking advantage of differential scanning calorimetry analysis of the different thermal aging of insulation material thermal performance analysis, determined the glass transition temperature, crystallinity and crystallization rate as index of thermal performance analysis techniques.

Keywords

XLPE, Heat Aging, NMR, Molecular Structure, Differential Scanning Calorimetry

基于核磁共振的XLPE电缆绝缘热老化 试验研究

王治玲¹,杨其鹏²,刘 钊¹,杨 浩²,胡 浪¹

¹国网重庆市电力公司江津供电分公司,重庆 ²重庆大学电气工程学院,输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室,重庆 Email: yangqp2011@163.com

收稿日期: 2016年10月8日; 录用日期: 2016年10月24日; 发布日期: 2016年10月27日

摘要

随着交联聚乙烯电缆在电力系统中的广泛应用,其老化行为成为电力系统长期安全运行的瓶颈,迫切需 要我们研究其老化规律和机理。交联聚乙烯尽管具有较好的耐热性能和电性能。但在实际运行中长期处 于高温下而发生化学变化,使得绝缘材料的物理性能和电气性能发生改变。本文按照IEC60287标准对 XLPE绝缘材料进行热老化试验,利用核磁共振分析仪,选取共振峰积分面积和纵向弛豫时间为反应绝缘 老化程度的特征量,对绝缘材料分子结构进行分析,得到更直观的老化程度结果;同时利用差示扫描量 热分析技术对不同热老化程度的绝缘材料进行了热性能分析,提出了以玻璃转化温度、结晶度、结晶速 率为指标的热性能分析技术。

关键词

交联聚乙烯,热老化,核磁共振,分子结构,差示扫描量热分析

1. 引言

随着电缆运行时间的增长,有的电缆已经达到甚至超过了预期的使用寿命[1]。这些早期制造的电缆 由于制造工艺、敷设条件的限制,受环境影响非常严重,加之运行年限已久,电缆的绝缘性能已经严重 破环,给电缆的安全运行带来了极大的隐患,有的甚至已经暴露出来,导致停电事故,给生产和人民生 活带来诸多不便,造成重大的经济损失[2]。

为了准确评估电力电缆的使用寿命和提高电力电缆的使用年限,以及合理及时更换电缆,选择能合 理反映热老化程度的参数以及了解可能的老化机理显得非常重要[3]。因此,开展电缆热老化行为研究, 改善其老化缺陷,提高绝缘的抗老化性能,提高电缆的长期运行可靠性,保证电力系统供电稳定性具有 重要的现实意义[4]。目前用于进行电缆绝缘寿命评估的方法通常有两类。一是统计方法,利用运行中材 料或者设备的统计数据来判断剩余寿命,这类方法需要在整个设备的服役周期内,不断的跟踪和采集数 据,并判断设备或材料的状态;二是加速试验方法,利用实验室条件对待测试试品进行加速老化试验, 从而进行寿命评估[5] [6]。

2. 核磁共振及分析原理

核磁共振、驰豫过程与驰豫时间

根据麦克斯韦的电磁波理论,电磁波具有两个成分:电场 *E* 和磁场 *B*₁,它们相互垂直,均以光速 *c* 进行传播,且均与传播方向垂直。电场和磁场具有相同的频率(即电磁波的频率),相位差为90°。由于电场成分只会产热[7] [8],在 MRI 中,我们感兴趣的只是磁场部分,因此我们仅考虑其磁场成分,其强度很弱,用 *B*₁表示其大小, *B*₁是一个振荡的磁场,就像交流电一样。而外磁场 *B*₀是均匀恒稳的,就像直流电一样。以后我们讲到的射频脉冲仅指其磁场成分,即射频磁场 *B*₁。

当原子核处于外磁场中,受到外磁场作用而进动时原子核的能量将因进动而发生变化,在原来能量的基础上产生附加能量,根据电磁学的理论,原子核在外磁场中所引起的附加能量为:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_0 = -\mu \cos \theta B_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m B_0 \tag{1}$$

此时能级形成(2*I*+1)个分裂磁能级,这就是塞曼效应。 分裂后相邻两个能级之间的能量差:

$$\Delta E = \gamma \ \hbar B = \hbar \omega_0 \tag{2}$$

当一个核磁矩不是零值而具有磁旋比为的原子核,放置在一个均匀的外磁场中。由于 μ 与 B_0 的相互作用,由式(1.2)知道相邻两能级之间的能量为:

$$E = \frac{h}{2\pi}\omega_o \tag{3}$$

当射频脉冲的能量正好等于核的两相邻能级间能量差时,原子核会表现出对射频脉冲能量的强烈吸收,从低能级跃迁到高能级去,即能量关系满足:

$$h\upsilon = \frac{h}{2\pi}\omega_o \tag{4}$$

则有 $\omega = \omega_0$ 。

驰豫是指原子核发生共振且处在高能状态时,当射频脉冲停止后,将迅速恢复到原来的低能状态,就像拉紧的弹簧"放松"了[4] [9] [10]。质子系统在外磁场中,产生一纵向磁化强度矢量 *M*₀,这一状态是不随时间变化的,称为平衡状态。在射频脉冲的作用下,*M*₀的方向就要偏离外磁场方向,此时,质子系统处于非平衡状态,当射频脉冲停止后,*M*₀是不能长久保持偏离外磁场(纵向)这种非平衡状态,而是要逐渐恢复到原来的平衡状态,将从射频脉冲吸收的能量释放出来,这个恢复过程称为驰豫过程。它是一个能量转换过程,需要一定的时间,反映了质子系统中质子之间和质子与周围环境之间的相互作用。驰豫和射频诱导激发是两个相反的过程,当两者的作用达到动态平衡时,实验上可以观测到稳定的共振讯号。

3. 交联聚乙烯电缆热老化试验原理

3.1. 实验方法

交联聚乙烯绝缘是高分子聚合物,组成元素主要是 C 和 H,在温度的作用下会发生降解反应和氧化 反应以及交联反应,降解反应以及交联反应均会使得绝缘材料的氢原子数量减少[11] [12],因此本文提出 可以通过观察氢原子数量的变化情况来了解其老化程度。而且在温度的影响下,交联聚乙烯绝缘材料发 生化学反应会使得氢键断裂,新的化学键生成,导致氢原子的化学环境改变,本研究借助核磁共振分析 仪来观察这些信息量的变化情况。

3.2. 核磁共振氢谱分析与信息表征

反转恢复法测纵向弛豫时间 T₁

样品由受激发状态到恢复平衡状态的过程,称为样品的纵向驰豫,也称作自旋-晶格驰豫,其驰豫时间的快慢用纵向驰豫时间 *T*₁来表示。在试验中我们通过改变反转脉冲与读出脉冲之间的时间间隔 D1,每次改变都会得到一个信号的最大值,利用不同的 D1 得到的幅值来描述样品的纵向弛豫时间,其形状由样品的 *T*₁值确定。图 1 为反转恢复序列的脉冲时序图。

自旋回波法测量横向驰豫时间 T₂

自旋回波是一种用双脉冲或多个脉冲来观察核磁共振信号的方法,它特别适用于测量横向驰豫时间, 它能很好地排除磁场均匀性对采样到的信号的大小和形状的影响。表征信号衰减快慢的时间常数称为自 旋-自旋驰豫时间或者横向驰豫时间,用来表示。CPMG 序列的脉冲时序如图 2 所示。



图 2. CPMG 序列的时序图

谱线强度

共振谱上谱线强度也是提供结构信息的重要参数。磁共振谱线所包围的面积与参与共振的核数目成 正比,通过积分求出不同谱线包围的面积之比,可得到参与共振的不同原子核的数目之比,这将为物质 结构分析提供重要依据。

化学位移、偶合常数、谱线强度三个参数是氢谱为化合物定性、定量解析提供的重要依据。

4. 恒温下热老化试验及热稳定性分析

4.1. 试验样品的选择与制备

本试验采用的材料 YJV22-1 760,64/110 kVXPLE 高压电缆,XLPE 电力电缆由内到外到外一般分为 线芯、导体屏蔽层、交联聚乙烯绝缘层、半导电外屏蔽层、屏蔽铜带和铠甲(护套)共6层。具体制作步骤 为,在去铠甲的单芯 110 kV XLPE 电缆中截取 0.3 m 的电缆段,按照 IEC60287 标准中特殊方法制备的绝 缘线芯试样的老化标准来制作试样,应沿导体轴线在扇形背部的绝缘上切取宽度为 18 mm 的窄条,并将 它与导体分开,接着将窄条绝缘重新安放在原来的位置,并在试样的离端部约 20 mm 处,用合适的金属 线绑扎,使窄条又重新与导体保持良好接触。利用空气老化箱来加入热应力,以加温时间的特征值作为 试验结束的条件,在每次试验结束时均截取一段试样。

4.2. 热老化试验步骤

为了使试验结果具有更好的针对性,试验时先从样品中截取一小部分电缆绝缘材料进行分析。由于一般电缆运行短时允许温度为110℃,但是由于载流量的关系,电缆一般运行温度有70℃~90℃,所以把70℃ 作为试验的下限温度,又由于电缆发生短路时温度会达到150℃以上,所以把130℃作为上限温度。把按照 上述方法制备好的电缆样品放置在一个强制通风循环的恒温老化箱内(误差±2℃),温度控制在70℃~160℃ 之间的4个级别(分别为70℃,90℃,110℃,130℃)的环境下进行热老化,步骤如图3所示。以48小时为 时间间隔,在上述温度下进行一系列试验。每个老化温度下相应的样品长度约为20 cm。

4.3. 热老化试验结果

热老化后,在样品进行核磁共振氢谱分析前,将每个样品用锋利的刀片切去外、内半导电屏蔽层, 对绝缘层进行清洗后,切成小颗粒,称重1.2g进行核磁共振分析,观察其分子结构变化情况。且将每次 热化样品又分成3组测试样品。然后按照下列步骤设定程序,进行核磁共振氢谱分析:

①保持平衡在 32.00℃

②寻找中心频率

③确定硬脉冲脉宽

④IR 序列测纵向弛豫过程

⑤反演

由于分析仪中心频率在测量时会发生漂移以及系统温度在测量过程中会发生改变,都会给测量结果 带来误差,所以我们对每个样品都会保持在 32℃下进行多次测量。我们对样品进行多次采样后,将平均 值作为最后的结果,实验数据如表 1~4 所示。

如图4所示为各温度下样品的峰总积分面积曲线,图5和图6为各样品共振峰纵向弛豫时间变化曲线。 随着热老化时间的增加,样品的峰总面积以及各个峰面积也会下降,而且当老化时间超过一定范围后,纵 向弛豫时间也会下降,主要是因为在热老化过程中,会发生交联反应以及降解反应,都会使得氢原子的数 量变少,借助氢原子的信号强度以及纵向弛豫时间就能了解在热老化过程中绝缘材料发生的化学变化以及 分子结构的改变。另外,在相同老化时间,不同温度下时,各样品相对原始试样的变化量是随着温度的增 高而增大的,而且随着温度越高这种变化越明显,当热老化时间超过一定时限后,变化量差异会变小,这 是因为在刚开始热老化的一段时间内,温度越高会使得反应在相同的时间内越剧烈,变化差异会比较明显, 当热老化时间超出一定范围后,反应都开始趋向平衡,这是后温度的差异开始变小。而通过不同时间的谱 线强度对比,可以直观地在某一段时间分子结构的具体变化情况,可以为交联聚乙烯制造工艺提供帮助。

5. XPLE 绝缘材料热差示扫描量热分析

5.1. 试验样品的制备及步骤

将在恒温试验下得到的样品分别取出,用锋利的刀片将交联聚乙烯电缆试样切成1mm 左右厚约 8~9 mg



Figure 3. Thermal aging steps 图 3. 热老化试验步骤

样品	峰总面积(µm²)	峰1面积(µm²)	峰 1T1 (ms)	峰 2 面积(µm ²)	峰 2 T1 (ms)
原始试样	6791.94	2801.64	20.0663	3990.299	144.278
48h	6694.19	2758.66	20.0663	3935.53	144.278
96h	6516.09	2649.80	20.0663	3866.29	144.278
144h	6400.40	2596.01	20.0663	3804.389	144.278
192h	6195.11	2529.04	20.0663	3666.07	144.278
240h	5912.11	2 382.16	20.0663	3529.957	144.278

Table 1. NMR data of samples at 70°C 表 1. 70°C下样品核磁共振数据

Table 2. NMR data of samples at 90°C **表 2.** 90°C下样品核磁共振数据

样品	峰总面积(µm²)	峰1面积(µm²)	峰 1T1 (ms)	峰2面积(µm²)	峰 2 T1 (ms)
原始试样	6925.45	2831.30	20.0663	4094.15	144.278
48h	6778.97	2758.62	20.0663	4020.35	144.278
96h	6458.70	2472.21	20.0663	3986.49	144.278
144h	6189.34	2366.80	20.0663	3822.54	144.278
192h	5923.57	2342.82	20.0663	3580.76	144.278
2240h	5613.49	2202.65	17.7387	3410.84	127.542

Table 3. NMR data of samples at 110°C 表 3. 110°C下样品核磁共振数据

样品	峰总面积(µm²)	峰1面积(µm²)	峰 1T1 (ms)	峰 2 面积(µm ²)	峰 2 T1 (ms)
原始试样	6925.70	2807.90	20.0663	4117.80	147.278
48h	6687.41	2663.40	20.0663	4024.01	147.278
96h	6393.06	2446.08	20.0663	3946.98	147.278
144h	6191.84	2387.71	20.0663	3804.13	147.278
192h	5861.67	2227.19	17.7387	3634.48	147.278
240h	5583.18	2156.29	17.7387	3426.891	127.542

Table 4. NMR data of samples at 130°C **表 4.** 130°C下样品核磁共振数据

样品	峰总面积(µm²)	峰1面积(µm²)	峰 1T1 (ms)	峰 2 面积(µm ²)	峰 2 T1 (ms)
原始试样	6905.029	2815.12	20.0663	4089.90	144.278
48h	6671.09	2633.52	20.0663	4037.57	144.278
96h	6387.98	2553.57	20.0663	3834.42	144.278
144h	6084.16	2423.18	17.7387	3660.98	144.278
192h	5786.46	2359.99	17.7387	3429.47	127.542
240h	5786.46	2181.64	17.7387	3283.70	127.542



Figure 4. The total peak area of the curve integral under temperatures of each sample

图 4. 各温度下样品的峰总积分面积曲线



Figure 5. Peak 1 longitudinal relaxation time curves 图 5. 各样品峰 1 纵向弛豫时间变化曲线



Figure 6. Peak 2 Longitudinal relaxation time curves 图 6. 各样品峰 2 纵向弛豫时间变化曲线

的样品片,并把其剪成颗粒大小相当的小块,充分接触坩埚,然后按照下列步骤设定程序进行差示扫描量热分析:

①持平衡在-30.00℃,

②恒温 5.00 min,

③以 20.00℃/min 变至 160.00℃,

④标记周期1的终点,

⑤恒温 5.00 min,

⑥标记周期2的终点,

⑦以 20.00°C/min 变至-30.00°C。

5.2. 结晶熔融过程

考虑到试验结果的重复性问题,保持上述步骤对每种温度下的老化样品进行多次的扫描。另外,对 未经过热老化的电缆也按照上述程序进行扫描,以便对比热老化试样对于结晶度,熔融温度,熔融焓以 及熔融曲线和结晶曲线的不同。

试验中对每个样品都进行了两次扫描,发现扫描曲线重复性较好,由于样品很多,在这里只给出了 90℃,48小时样品的差示扫描热曲线,如图7所示;并且同一温度下样品的结晶熔融曲线分别如图8~11 所示。

从图中可以发现在每个图中都出现了单一的熔融峰,通过熔融峰可以量化交联聚乙烯的结晶度,熔 点等参数,而且原始试样的差示扫描热曲线的主峰都比较狭长,并且随着老化时间的增长,交联聚乙烯 试样的差示扫描热曲线都变得更紧密,熔融峰的最大值都往低温度区移动了。

图 12 为不同温度下样品结晶度曲线和玻璃转换温度曲线,可以发现在同一温度下,随着老化时间的 增大,样品的结晶度呈下降趋势,在 70℃和 110℃两个温度中,我们发现有波动,老化时间长的样品反 出现了结晶度上升的趋势,这是因为在超过热处理后,分子链段运动能力加强,分子开始重排,导致分 子结构更加有序,因此出现上述情况。而在热老化过程中,由于温度的影响,会发生分子发生链段的移 动,使得一部分有序组织无序化重排,而且在老化过程中会发生降解反应,氧化反应等,使得分子之间 的连接链段变少,分子间键能发生改变,从而无定形部分增多,结晶度下降。

70℃下样品结晶转变程度曲线如图 13 所示,可以发现在一定老化时间内,结晶速率在上升,当超过



Figure 7. Differential scanning calorimetry curve of the samples under 90°C after 48 h 图 7. 90°C48 小时样品差示扫描热曲线

348



Figure 8. Differential scanning calorimetry curve of melting process after aging test at 70°C





Figure 9. Differential scanning calorimetry curve of melting process after aging test at 90°C



图 9.90°C下老化试样差示扫描量热熔融过程

一定老化时间后,结晶速率开始下降,主要原因是在开始热老化的一定时间内,交联聚乙烯绝缘以交联为主,此时不仅残余基团一步结合,而且已经交联的长支链发生断裂,使得分子的结构变得均匀,材料的结晶能力得到提高,当老化时间继续增大时,此时以降解为主,使得材料分子量分布更宽,晶体的结构更加不均匀,分子链段运动困难,所以结晶速率下降。



Figure 11. Differential scanning calorimetry curve of melting process after aging test at 130°C





Figure 12. Crystallinity curve and glass transition temperature curve of the samples under different temperatures 图 12. 不同温度下样品结晶度曲线和玻璃转换温度曲线



Figure 13. Crystalline transition curve at 70°C 图 13. 70°C下样品结晶转变程度曲线

6. 结论

交联聚乙烯电缆电树枝化机理研究对保障电力电缆乃至电网的可靠运行有重要的意义。本文在总结

国内外聚合物热老化研究成果的基础上,提出了核磁共振分析法来检测交联聚乙烯绝缘材料热老化程度, 并为了校验该方法的准确性,也进行了样品的热稳定性试验,测量了样品的聚集态参数:结晶度、玻璃 转化温度、半结晶时间等参数,在本试验的条件下,得到的结论有:

1) 纵向驰豫时间和峰总面积能够比较准确的表征交联聚乙烯的老化程度。

在恒温热老化试验中,老化时间越长,样品的峰面积逐渐减小,弛豫时间也减小。同一老化时间, 但是温度不同时,各样品的峰积分面积变化量不一样,而且变化量随着老化温度的升高而增大。样品的 纵向弛豫时间只有当老化时间超过一定限度后,才发生改变。

2)样品的结晶度随着老化时间的增加呈下降趋势,说明热老化会使得分子组织更加无序化,分子键 能发生改变。对样品的结晶过程进行分析,发现样品的结晶时间在一定温度范围内,随着老化时间的增 加在变大,可能是分子量减少的原因,超过一定温度后结晶时间开始增大,可能是分子链断裂,晶体结 构不均匀。

参考文献 (References)

- [1] Orton, H. 电力电缆技术综述[J]. 高电压技术, 2015, 41(4): 1057-1067.
- [2] 刘方哲. 基于 DSC 法电缆热老化寿命研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2009, 25(5).
- [3] Motori, A. and Sandrolini, F. (1999) Chemical, Physical and Microstructural Properties of Thermally Aged Xlpe Cable Models. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*.
- [4] 闫斌, 王志惠. 复合绝缘子硅橡胶材料老化性能分析[J]. 绝缘材料, 2009(42): 57-63.
- [5] Boukezzi, L., Boubakeur, A., Laurent, C. and Lallouani, M. (2007) DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables. 2007 International Conference on Solid Dielectrics. <u>http://dx.doi.org/10.1109/ICSD.2007.4290774</u>
- [6] Boubakeur, A. and Mecheri, Y. (2004) Influence of Continous Thermal Ageing on the Properties Ofxlpe Used in Medium Voltage Cables. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*.
- [7] 熊国欣,李立本. 核磁共振成像原理[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [8] 汪红志, 张学龙, 武杰. 核磁共振成像技术实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [9] 王鹤, 李鲠颖. 反演与拟合相结合处理核磁共振驰豫数据的方法[J]. 物理学报, 2005.
- [10] Li, J.Y., Zhao, X.T., Yin, G.L., et al. (2011) The Effect of Accelerated Water Tree Ageing on the Properties of XLPE Cable Insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 18, 1562-1569. <u>http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2011.6032825</u>
- [11] Xie, A.S., Zheng, X.Q., Li, S.T., et al. (2010) Investigations of Electrical Trees in the Inner Layer of XLPE Cable Insulation Using Computer-Aided Image Recording Monitoring. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17, 685-693. <u>http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2010.5492239</u>
- [12] Li, S.T., Yin, G.L., Chen, G., et al. (2010) Short-Term Breakdown and Long-Term Failure in Nanodielectrics: A Review. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 17, 1523-1535. http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2010.5595554

Hans汉斯

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <u>http://www.hanspub.org/Submission.aspx</u> 期刊邮箱: <u>sg@hanspub.org</u>